

SUBSTRATE FOR PHOTOGRAPHIC PRINTING PAPER**Publication number:** JP6059390**Publication date:** 1994-03-04**Inventor:** KOBAYASHI MASASHI; TANAKA CHIEKO; MIURA
TAKAHARU**Applicant:** NEW OJI PAPER CO LTD**Classification:****- international:** C07C69/738; G03C1/79; C07C69/00; G03C1/775;
(IPC1-7): G03C1/79; C07C69/738**- european:****Application number:** JP19920211725 19920807**Priority number(s):** JP19920211725 19920807**Report a data error here****Abstract of JP6059390**

PURPOSE: To provide a substrate for photographic printing paper not causing yellowing at the time of development, suppressing fog after storage and preventing the cracking of the surface resin layer.

CONSTITUTION: A surface resin layer based on an electron beam-curing resin is formed on the front side of a paper base by coating and curing and a resin backing layer is formed on the rear side. The surface resin layer has at least one inner resin layer having relatively low crosslinking density and the outermost resin layer having relatively high crosslinking density and contg. an unsaid. org. compd. represented by the formula (where (a) is 2 or 3, (b) is 3 or 4 and $a+b=6$). The objective substrate for photographic printing paper is obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【物件名】

刊行物 4

【添付書類】

刊行物 4



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-59390

(43)公開日 平成 6 年(1994) 3 月 4 日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 C 1/79

C 0 7 C 69/738

Z 9279-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-211725

(22)出願日 平成 4 年(1992) 8 月 7 日

(71)出願人 000122298

新王子製紙株式会社

東京都中央区銀座 4 丁目 7 番 5 号

(72)発明者 小林 正史

東京都江東区東雲 1 丁目 10 番 6 号 王子製
紙株式会社商品研究所内

(72)発明者 田中 千恵子

東京都江東区東雲 1 丁目 10 番 6 号 王子製
紙株式会社商品研究所内

(72)発明者 三浦 喬晴

東京都江東区東雲 1 丁目 10 番 6 号 王子製
紙株式会社商品研究所内

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外 4 名)

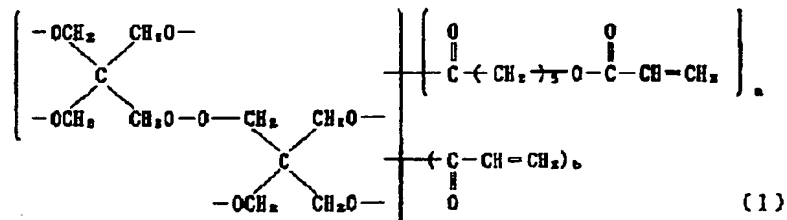
(54)【発明の名称】 写真印画紙用支持体

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 現像処理の際に黄変を起こさない、経時保存後にカブリの少ない、また表面樹脂層がヒビ割れを起こさない写真印画紙用支持体を提供する。

【構成】 紙基体の表面側に形成され、電子線硬化性樹脂を主成分として含む表面樹脂塗布硬化層と、紙基体の

裏面側に形成され、かつ裏面樹脂被覆層とを有し、前記表面樹脂塗布硬化層が比較的架橋密度の低い少なくとも 1 層の内側樹脂塗布層と、比較的架橋密度が高い下記式 (1) の不飽和有機化合物を含む最外側樹脂塗布層とを有する写真印画紙用支持体。



(但し a = 2 又は 3、b = 3 又は 4、a + b = 6)

特開平6-59390

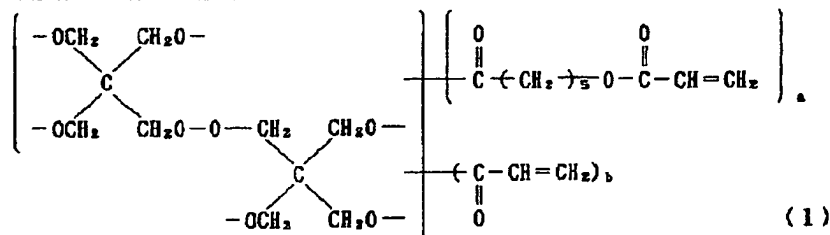
(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然パルプを主成分として含む紙基体と、その1表面上に形成され、かつ電子線照射により硬化しうる不飽和有機化合物を主成分として含む不飽和有機化合物組成物の電子線硬化物からなる表面樹脂塗布硬化層と、前記紙基体の反対面上に形成され、かつフィル*

*ム形成性合成樹脂を主成分として含む裏面樹脂被覆層とを含み、前記表面樹脂塗布硬化層が、2層以上の積層構造を有しており、かつ写真乳剤層に接すべき前記表面樹脂層の最外側層が、下記式(1)：

【化1】



(但し、上記式(1)において、aは2または3の整数を表わし、

bは3又は4の整数を表わし、aとbとの和は6である。)

により表わされる少なくとも1種の電子線硬化性不飽和有機化合物を含有する不飽和有機化合物組成物の電子線硬化物であることを特徴とする写真印画紙用支持体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は写真印画紙用支持体に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は現像処理による樹脂塗膜の黄変を抑制し、十分な柔軟性を保ち、かつ写真印画紙にしたときの長期保存時のカブリの発生のない、または少ない写真印画紙用支持体材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、写真印画紙用支持体としては、紙からなる基体の両面にポリオレフィン樹脂を被覆して製造されたポリオレフィン被覆支持体が広く使用されてきた。このような支持体は、ポリオレフィン被覆層が疎水性であるため、バライタ紙に比較して、現像、定着処理中に処理液が支持体中に浸透しにくく、このため水洗時間や乾燥時間が大幅に短縮されるという利点を有し、また、紙基体への処理液の浸透がないため、支持体自体の伸縮が抑制され、優れた寸法安定性を有するなどの長所を有している。

【0003】 このような支持体のポリオレフィン樹脂被覆層には、隠蔽力あるいは解像力の向上を目的として二酸化チタンのような無機白色顔料が混合されるが、このような顔料は樹脂中への分散性が悪く、また顔料中に含まれる揮発成分により溶融押し出し工程において発泡して被覆層の膜割れを発生させるなど問題がある。このため、被覆層中の顔料含有量を、上記隠蔽力、または解像力の向上のために十分な水準まで高めることができないのである。一般的に言えば、二酸化チタンを用いる場

合、これを約20重量%以上の添加量で被覆層に添加することは困難である。従って、このような写真印画紙用支持体を用いて得られた写真印画紙は、画像鮮鋭性において十分満足できるものとはいえなかった。

【0004】 近年になって、電子線照射によって硬化しうる樹脂組成物からなる、いわゆる電子線硬化性樹脂を支持体に塗布し、これに電子線照射を施して硬化した電子線硬化樹脂塗布層を有する写真印画紙用支持体が提案されている(例えば、特公昭60-17104号、特公昭60-17105号、特開昭57-49946号など)。この方法によれば塗布層を形成する際に樹脂組成物を高温に加熱溶融することがないため、顔料含有量を20~80重量%まで増加させることができる。従って、このような支持体を用いて得られる写真印画紙の画像鮮鋭性は、ポリオレフィン樹脂被覆写真印画紙に比べて格段に向上している。

【0005】 しかし、電子線照射により硬化した電子線硬化樹脂塗布層の上に写真感光層を塗布して製造された写真印画紙は、現像工程において写真用現像処理薬品が電子線硬化樹脂塗布層上に吸着されて残留し、現像処理後に黄色に着色する現象、すなわち黄変が発生したり、更に、保存経時後これに現像処理を施すと製品として無視できない程度にカブリの濃度が増加したり、感度が変化したりする場合があることが知られている。また一方において塗膜が硬く、柔軟性に欠け、折り割れ等のトラブルのあることも知られている。

【0006】 上記カブリの問題を解決するために種々の改善方法が提案されている。例えば特公平1-21495号には、保存時の感度変化を抑制する手段として、電子線硬化樹脂塗布層の上にポリエチレンの被覆層を設ける方法が開示されている。しかしこの方法においては、

特開平6-59390

(3)

ポリエチレンの被覆層をかなり厚くしなければカブリ低減の効果は不十分であり、そのために、電子線硬化技術を利用するときの最大のメリットである画像鮮鋭性の向上を犠牲にしなければならないなどの問題点を有している。

【0007】また、特開昭60-144736号には、原紙と電子線硬化樹脂塗布層の間に遮断層を配置することにより写真感度の変化を抑制する方法が提案されている。しかし、ここに開示されている遮断層形成用材料を用いた場合、長期保存時のカブリ防止という点に関しては今なお不十分である。

【0008】カブリ、黄変の防止と塗膜の柔軟化等のために特定の電子線硬化性ポリマー、または電子線硬化性モノマーを使用することが、例えば特開昭59-124336号（アクリル酸エステルモノマー）、特開昭60-70446号（二重結合を有するウレタン樹脂）、特開昭61-201241号（ジアクリレート、トリアクリレート、エポキシ化アクリレート）、特開昭61-236547号（テトラアクリルエステル）、特開昭62-61049号（ヘキサアクリレートエステル）、特開昭62-109046号（ポリブタジエン含有樹脂）、特開平2-47号（多価アルコールのアクリル酸ポリマー付加物のアクリレートエステル）に提案されているが、これらの電子線硬化性モノマーを用いても、いまだ問題の十分な解決には至っていない。

【0009】上記現像液による塗膜の黄変については、カブリ濃度と塗膜の柔軟性に関係があり、照射線量に対して相反する傾向を示すことが知られている。すなわち高照射線量を用いた場合、現像液による塗膜の黄変は低く抑えられるが、しかしカブリが高くなり、塗膜の柔軟性が劣化する傾向がある。また、紙基体の紙力、紙質の低下も引き起こしてしまう。一方低照射線量では、カブリの発生が抑制され塗膜の柔軟性はある程度確保される*

*が、しかしその黄変は著しく増大し、更に接着性や膜強度などの塗膜物性も悪化する傾向がある。

【0010】従って、塗膜物性を悪化させず黄変性を改善するためには電子線硬化性有機不飽和化合物の選択と共に、塗膜架橋に必要な十分な電子線量を照射してもカブリ、柔軟性および紙基体の紙力、紙質の低下を伴わないような表面樹脂塗布硬化層の組成と、形成方法とを開発することが、上記問題点の全てを同時にかつ有効に解消するために極めて重要なことなのである。

10 【0011】

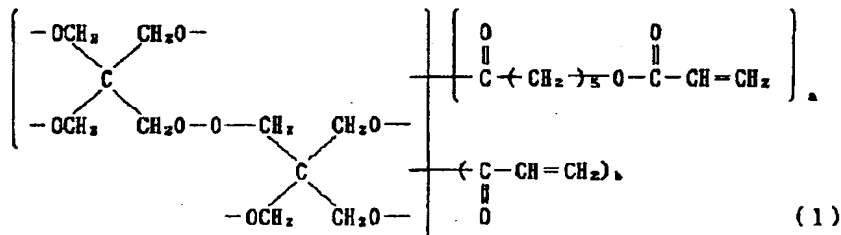
【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術の上記問題点を解決し、表面平滑性に優れ、高い耐水性を保持し、しかも保存経時後にも、現像処理によるカブリ発生の増加がなく、塗膜柔軟性があり同時に黄変性をも抑制し、紙基体の紙力、紙質の劣化の少ない優れた写真特性を有する写真印画紙を製造するのに好適な写真印画紙用支持体を提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、表面樹脂塗布層を2層以上の積層構造とし、かつ最外側樹脂塗布層に少なくとも特定の電子線照射により硬化しうる不飽和有機化合物を使用することにより上記課題の解決に成功し、本発明を完成させたのである。

【0013】本発明の写真印画紙用支持体は、天然バルブを主成分として含む紙基体と、その1表面上に形成され、かつ電子線照射により硬化しうる不飽和有機化合物を主成分として含む不飽和有機化合物組成物の電子線硬化物からなる表面樹脂塗布硬化層と、前記紙基体の反対面上に形成され、かつフィルム形成性合成樹脂を主成分として含む裏面樹脂被覆層とを含み、前記樹脂塗布硬化層が2層以上の積層構造を有しており、かつ写真乳剤層に接する前記表面樹脂層の最外側層が、下記式(1)：

【化2】



（但し、上記式(1)において、aは2または3の整数を表わし、

bは3又は4の整数を表わし、aとbとの和は6である。）

により表わされる少なくとも1種の電子線硬化性不飽和有機化合物を含有する不飽和有機化合物組成物の電子線硬化物であることを特徴とする物である。

【0014】

【作用】本発明の構成、および作用を下記に説明する。一般に、市販の電子線硬化性化合物組成物を、天然バルブを主成分とする紙基体に塗布し、これに電子線を照射して電子線硬化樹脂塗布層を形成して得られた支持体が

(4)

5

ら製造された写真印画紙は、前述のように現像処理後に黄色に着色する現象、いわゆる黄変の問題を有している。黄変の原因は完全には明らかではないが、現像処理工程において、写真用現像処理薬品中の現像主薬が支持体に吸着残留し、それが酸化されて着色を起すと考えられている。

【0015】黄変を防止するためには現像主薬の吸着を減少させればよく、そのためには、支持体の塗膜の架橋密度を増大させることが有効であり、このために樹脂組成物を硬化させるための照射電子線量を高線量とすること、多官能不飽和有機化合物モノマー又はオリゴマーの配合量を多くすること、および分子量の比較的小さい不飽和有機化合物を多く配合すること等の手段が有効である。しかしこれらの方法はどれも、塗膜の柔軟性を劣化させるばかりでなく、電子線照射線量を高とした場合には、印画紙としたときの長期保存時のカブリを増大させ、さらに加えて電子線照射の衝撃によって原紙基体を黄色く変色させてしまうという欠点をも有していた。

【0016】本発明者らはこの点について種々検討した結果、前述のように、紙基体の1表面上に形成され、かつ電子線照射により硬化しうる不飽和有機化合物を主成分として含む表面樹脂塗布層を2層以上の積層構造とすること、および最外側層の塗布層に少なくとも架橋密度の高い電子線照射により硬化しうる不飽和有機化合物、即ち式(1)の少なくとも1種の不飽和有機化合物を含む組成物を用いることにより、これらの問題を有効に解決できることを見出したのである。すなわち、写真印画紙の現像処理において、写真乳剤層を介して現像液に接触する支持体最外側部分を高架橋密度を有する樹脂塗布層により形成し、現像液に接しない内側には架橋密度が比較的低く柔軟な樹脂塗布層を配置させることにより、柔軟性および黄変性を同時に改善させることに成功したのである。

【0017】上記のような複数層からなる積層構造を有する本発明の支持体は、天然パルプを主成分として含む紙基体の少なくとも1表面に、電子線硬化性不飽和有機化合物を主成分として含む少なくとも1層の内側層用塗布液を塗布し、更に内側層用塗布液層上に、電子線硬化性不飽和有機化合物を主成分として含む最外側層用塗布液をウェット・オン・ウェットに塗布し、この重層体に電子線を照射する第1の方法により製造することが出来る。

【0018】また、第2の方法として、内側層用塗布液を塗布して、第1の電子線を照射し、この内側層上に最外層用塗布液をウェット・オン・ドライに塗布して、得られた重層体に第2の電子線を照射することにより支持体を製造することが出来る。

【0019】また第3の方法として、上記第2の方法とは逆に、最外側層用塗布液を、適宜な成型面、例えば金属ドラム、プラスチック又は工程紙等の平滑な表面上に

6

塗布し、この最外側層用塗布液層に第1の電子線照射を施し、次に、内側層用塗布液を塗布した紙基体のウェット塗布面にこの最外側硬化樹脂層をトランスファー積層し、この重層体に第2の電子線照射を行うことにより支持体を製造することが出来る。

【0020】更に第4の方法として、トランスファーコーティングにより紙基体上の内側層用塗布液層と、最外側層用塗布液層とをウェット・オン・ウェット積層し、この重層体に電子線を照射して硬化合体することにより、支持体を製造することが出来る。

【0021】いずれの方法をとるにせよ塗布層を2層以上に分割塗布することは、重塗布において塗布の自由度を向上し、塗布性を向上し各層に独自の機能を付与することを可能にする。また平滑な成型基体表面を利用するトランスファーコーティングを行うときには得られる支持体の表面の平滑性が一段と向上する。

【0022】本発明により、どのような塗布方法を採用するにしろ、電子線硬化性不飽和有機化合物を含む表面樹脂塗布硬化層を少なくとも2層以上に分割し、その塗布性、平滑性を向上させることが可能になる。また本発明により、表面塗布層の内側塗布層と最外側塗布層の不飽和有機化合物を使い分けてその機能を分離して、黄変、カブリを減少し、かつ塗膜の柔軟性を増加することが可能になる。

【0023】更に本発明により、内側塗布層と最外側塗布層への電子線照射量を分割して与え、黄変、カブリを減少し、かつ塗膜の柔軟性を増加することが可能になる。更に本発明により、最外側塗布層を成型面に押しつけることにより、平滑な表面を有する表面樹脂硬化層を得ることが可能になる。

【0024】本発明の複数層積層支持体において、表面樹脂塗布硬化膜の柔軟性と黄変、カブリ防止をバランスさせるためには、いずれの塗布方法を採用するにせよ、第1に最外側層と内側層の塗布量を適当量に制御することが好ましい。即ち表面樹脂塗布硬化層全体の塗布量が硬化後において 5 g/m^2 以上 60 g/m^2 以下であることが好ましく、 $15\text{ g/m}^2 \sim 50\text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。このようにすると、写真印画紙用支持体としての良好な平滑性、隠蔽性、解像力が得られる。

【0025】最外側層の機能を発揮させ、塗膜の柔軟性と黄変防止を確保するためには、その硬化後の塗布量を 0.5 g/m^2 以上 15 g/m^2 以下にすることが好ましく、 1 g/m^2 以上 5 g/m^2 以下にすることがより好ましい。この最外側層の重量が 0.5 g/m^2 に満たない時は、得られる支持体の平滑性と黄変防止性が不十分になり、それが 20 g/m^2 を超える時は塗膜の柔軟性が不十分になり、折り割れが発生しやすくなることがある。

【0026】本発明において、表面樹脂塗布硬化層のう

特開平6-59390

(5)

7
ち、写真乳剤の塗布面を形成する最外側樹脂層は、高架橋樹脂層を形成する式(1)の不飽和有機化合物を含有する電子線硬化性樹脂組成物から形成される。本発明者らは先に当該最外側層用不飽和有機化合物として4以上の官能基を有する電子線硬化性化合物を使用することを提案したが、その中でも式(1)の不飽和有機化合物は、特に黄変防止性、および硬化膜の柔軟性をバランスさせる効果のあることを見出した。

【0027】式(1)の化合物において、aとbとの合計が6、即ち6官能基含有アクリレートはすぐれた効果を示し、かつaが2又は3であり、従ってbが3又は4であるカプロラクトン変性アクリロイル基含有ヘキサアクリレートが特に優れていることを見出した。最外側層を形成する不飽和有機化合物組成物において、式

(1)の不飽和有機化合物は、電子線硬化性のモノマー等により希釈されることは差しつかえないが、この組成物に含まれる電子線硬化性不飽和有機化合物の全重量に対し、式(1)の不飽和有機化合物が少なくとも75重量%以上の含有率で含まれていることが好ましい。この含有率が75重量%未満になると、黄変防止性、および硬化膜の柔軟性をバランスよく達成することが困難になることがある。

【0028】本発明において、表面樹脂塗布硬化層のうち内側に位置する樹脂塗布層に使用される電子線硬化性有機化合物としては、低架橋樹脂層を形成するものであれば、モノマー単独でもオリゴマー単独でも、あるいはそれらを配合したものであってもよく、また化合物の種類にも特に限定はない。この内側層については、現像処理による黄変のおそれがないため、ことさら架橋密度を上げる必要がないから、柔軟性の優れた樹脂を選んで使用することが出来る。

【0029】本発明において、紙基体の1表面上に形成される表面樹脂塗布硬化層は、電子線により硬化する不飽和有機化合物と、白色顔料との混合物を主成分として含み、必要に応じてその他の添加剤を含む樹脂組成物から形成される。本発明において、内側層の形成に用いられる、電子線硬化性不飽和有機化合物は、官能基数等によって特に限定されないが、高い柔軟性を付与するためには、低架橋密度を与える4官能基含有化合物を用いることが本発明の目的から特に有利である。

【0030】本発明の表面樹脂塗布硬化層を形成するために用いられる不飽和有機化合物は、例えば下記化合物から選ぶことが出来る。

(1) 脂肪族、脂環族、および芳香脂肪族の、アルコール及びポリアルキレングリコールのアクリレート化合物類

(2) 脂肪族、脂環族、芳香脂肪族の、アルコールにアルキレンオキシドを付加させたもののアクリレート化合物類

(3) ポリアクリロイルアルキルリン酸エステル類

8
(4) カルボン酸と、ポリオールと、アクリル酸との反応生成物

(5) イソシアネートと、ポリオールと、アクリル酸との反応生成物

(6) エポキシ化合物とアクリル酸との反応生成物

(7) エポキシ化合物と、ポリオールと、アクリル酸との反応生成物

【0031】これを具体的に述べるならば、電子線硬化性不飽和有機化合物として、ポリオキシエチレンエピクロロヒドリン変性ビスフェノールAジアクリレート、ジシクロヘキシルアクリレート、エピクロロヒドリン変性ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、エチレンオキシド変性フェノキシ化リン酸アクリレート、エチレンオキシド変性フタル酸アクリレート、ポリブタジエンアクリレート、カプロラクタン変性テトラヒドロフルフリルアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタジエンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、およびネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレートなどをあげることが出来る。これらの化合物は単独で、あるいはその2種以上を組み合わせて使用することが出来る。

【0032】本発明において、紙基体の1表面上に形成される表面樹脂塗布硬化層は、前述のように電子線により硬化する不飽和有機化合物と、白色顔料との混合物を主体として、必要に応じてその他の添加剤を含むものである。すなわち表面樹脂塗布硬化層には、印画紙としたときの鮮鋭性向上を目的として白色顔料を含有させることが好ましい。白色顔料としては主として二酸化チタン(アナターゼ型、およびルチル型)が使用されるが、その他には、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムなどがいずれも使用可能である。

【0033】白色顔料の含有量は、表面樹脂塗布硬化層の全固形分重量の20~80重量%であることが好ましい。その含有量が20重量%より少なくなると、得られる印画紙上の写真画像の鮮鋭性が十分でないことがあり、80重量%を超えると、得られる樹脂塗布層の柔軟性が低下し、膜割れを生ずることがある。

【0034】白色顔料を上記のような電子線硬化性不飽和有機化合物中に分散するには、3本ロールミル(スリーロールミル)、2本ロールミル(ツーロールミル)、カウレスディゾルバー、ホモミキサー、サンドグラインダー、プラネタリーミキサー、および超音波分散機など

特開平6-59380

(6)

9

を使用することができる。

【0035】また成型面表面あるいは紙基体表面に対する樹脂組成物の塗布方法としては、例えばバーコート法、ブレードコート法、スクイズコート法、エアナイフコート法、ロールコート法、グラビアコート法およびトランスファーコート法等のいずれを用いてもよい。更にこのために、ファウンテンコーターあるいはスリットダイコーター方式を用いることもできる。特に金属製ドラムの表面を成型面として使用する場合には、成型面表面に傷を付けないための配慮からゴムロールを使用する

ロールコート法あるいはオフセットグラビアコート法が用いられ、さらには非接触タイプのファウンテンコーターやスリットダイコーター法が有利に用いられる。

【0036】本発明において2層以上の積層構造を有する表面樹脂塗布硬化層の形成方法には前述の如く4種類の方法がある。この4種類の方法の何れを用いる場合でも、最外側塗布液層に式(1)の不飽和有機化合物を主成分として含ませることが可能であるが、用いられる塗布方法に応じて、自動的に塗布順序と電子線照射量に変化する。

【0037】最外側層に式(1)の不飽和有機化合物を含ませることにより、最外側層の架橋密度を向上させ、それによって黄変を防止することができる。また内側層を形成するために架橋密度の低い不飽和化合物を塗布して塗膜全体の柔軟性を十分な水準に維持することができる。第2の方法においては内側層の硬化において多量の電子線が照射されるので、この方法は、柔軟性の高い内側層を形成するためには好ましくない。第1と第4の方法においては、何れも電子線照射回数が1であるので、これらの方法は、柔軟な内側層を得るためには好ましい方法である。しかし平滑性の良好な最外側層を得るためには、平滑な成形表面を利用するトランスファー・コーティング法を採用している第3および第4の方法が好ましい。特に第3の方法はトランスファー法であり、かつ最外側層に多量の電子線が照射されるので上記目的にはより好ましいものである。

【0038】本発明の効果は前述の第3の方法を採用することによって特に有利に発揮される。すなわち第3の方法によれば紙基体への電子線照射線量を低く抑えることが出来るため、電子線照射による紙基体の変色を抑制することが可能であり、さらに紙基体への電子線照射に由来する長期保存時のカブリをも抑制することが可能である。

【0039】電子線照射に用いられる電子線加速器としては、とくにその方式を限定するものではなく、例えばバンデグラフ型スキヤニング方式、ダブルスキヤニング方式、カーテンビーム方式などの電子線照射装置を使用することができるが、この中でも比較的安価で大出力の得られるカーテンビーム方式のものが有効に用いられる。電子線照射の際の加速電圧は100～300KVであ

10

ることが好ましく、吸収線量としては、0.1～6Mradであることが好ましく、0.2～4Mradが特に好ましい。

【0040】電子線照射時における雰囲気中の酸素濃度は、500ppm以下であることが好ましい。酸素濃度が500ppmを超えると、酸素が重合反応の遅延剤として働き、樹脂組成物の硬化が不十分になることがある。また第1の電子線照射を受けた硬化塗膜に未硬化層を重ね合わせた後に第2の電子線照射を行うトランスファー方式の第3の方法の場合には、電子線照射中に電子線硬化性塗料液が直接空気に触れることがなく、従って電子線照射時における雰囲気中の酸素濃度を特に低減させる必要はないが、電子線照射によるオゾン発生を抑制する目的で、あるいは電子線が通過する際に発熱するウィンドウの冷却等の目的で不活性ガスを使用することにはもちろん支障はない。

【0041】本発明の裏面樹脂被覆層を形成するのに用いられるフィルム形成性合成樹脂としては、従来の写真印画紙用支持体の製造に用いられるポリオレフィン樹脂、または前述の電子線硬化樹脂等を使用することが出来る。

【0042】裏面樹脂被覆層を形成するためのポリオレフィン樹脂としては、エチレン、 α -オレフィン類、例えばプロピレンなどの単独重合体、前記オレフィンの少なくとも2種の共重合体、およびこれら各種重合体の少なくとも2種の混合物などから選ぶことが出来る。特に好ましいポリオレフィン樹脂は、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖型低密度ポリエチレン、およびこれらの混合物である。ポリオレフィン樹脂の分子量には特に制限はないが、通常は20,000～200,000の範囲のものが用いられる。ポリオレフィン樹脂には、必要に応じて、少量の酸化防止剤、および滑剤を添加してもよい。ポリオレフィン樹脂を用いて裏面樹脂被覆層を形成するには、通常の溶融押し出し被覆を用いることができる。

【0043】また、裏面樹脂被覆層を電子線硬化性不飽和有機化合物により形成させることもできる。このためには、前述の表面樹脂塗布層の形成に用いられる化合物をすべて使用することができる。更に裏面樹脂被覆層の形成方法も、前述の表面樹脂被覆層の場合と同様に多層構造としてもよい。裏面樹脂被覆層の重量には特に制限はないが、一般には10～40g/m²の範囲にあることが好ましい。

【0044】本発明に用いられる紙基体としては、通常50～300g/m²の坪量を有し、かつ表面の平滑な紙が用いられる。このような紙は、一般に写真印画紙用支持体に用いられているもの全てから選ぶことができる。紙基体を形成する天然パルプとしては、一般には、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプ等を主成分とするものが広く用いられている。また紙基

特開平6-59390

(7)

11

体中には填料を含有させることが出来る。

【0045】本発明の支持体から印画紙を製造したとき、その長期保存時に発生するカブリを防止する目的で紙基体中にマグネシウム水酸化物、マグネシウム酸化物、およびマグネシウム塩等のマグネシウム化合物を含有させることは有効である。さらに紙基体には、一般に製紙用に用いられているサイズ剤、定着剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、pH調節剤、顔料、染料等の添加剤が配合されていてもよい。更に、表面サイズ剤、表面紙力剤、顔料、染料、帯電防止剤等を適宜表面に塗布したものであってもよい。

【0046】

組成物1

成 分	配合量
カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ アクリレート (2個のカプロラクトン変性ア クリロイル基含有、商標: KAYARAD DPCA-20、 日本化薬製)	54重量部
1, 9-ノナンジオールジアクリレートモノマー (希釈剤、商標: ニューフロンティア L-C9A、 第一工業製薬製)	6重量部

二酸化チタン (商標: タイバーク A-220、石原産業製) 40重量部

注) 上記カプロラクトン変性ヘキサアクリレートと希釈剤モノマーとの混合比率: 90対10

【0049】上記成分の混合物をペイントコンディショナーで1時間混合分散させて電子線硬化性組成物を調製した。この組成物を、成型面として使用するクロムメッキを施した金属板の表面上に、ワイヤーバーを用いて、※

組成物2

成 分	配合量
電子線硬化性樹脂 (2官能基含有オリゴマーと希釈剤 モノマーの混合物、商標: SN-5X 2671、 サンノブコ製)	60重量部

二酸化チタン (商標: タイバーク A-220、石原産業製) 40重量部

【0052】上記成分の混合物をペイントコンディショナーで1時間混合分散させて電子線硬化性組成物を調製した。この組成物を、前述の紙基体の表面上に、ワイヤーバーを用いて、硬化後の塗布量が 25 g/m^2 になるように塗布し、この塗布液層を前述の金属板成型面上の塗布硬化層に重ね合わせ、紙基体の背面から加速電圧: 17.5Kvで、吸収線量: 2Mardの条件で電子線を照射して、重層体を硬化・接着させた。次に金属板成型面から上記工程により得られた積層体を剥離して、写真印画紙用支持体を作成した。

【0053】得られた写真印画紙用支持体の現像処理による黄変性をテストするために、供試支持体をダースト自動現像機 (商標: RCP20、ダースト社製) を用いる現像に供した。現像処理された供試支持体の黄変性を評価するため、TAPPI-T524 (1979年版) 「Lab測定方法」に従って現像処理前後のb値を測定

12

*【実施例】下記実施例により本発明の構成及び効果を更に説明するが、もちろん本発明の範囲はこれらの態様に制限されるものではない。

【0047】実施例1

坪量 180 g/m^2 の紙基体の裏面上に、コロナ放電による表面活性化処理を施し、その上にポリエチレン樹脂の溶融押し出し被覆を行い、被覆量が 30 g/m^2 の裏面樹脂被覆層を形成した。別に、下記組成を有する最外側表面樹脂塗布硬化層形成用電子線硬化性有機化合物-白色顔料混合組成物 (組成物1) を調製した。

【0048】

※硬化後の塗布量が 3 g/m^2 になるように塗布し、この塗布液層に、加速電圧: 17.5Kv、吸収線量: 2Mardの条件で電子線を照射し、この塗布層を硬化させた。

【0050】別に、下記の内側層用電子線硬化性有機化合物-白色顔料混合組成物 (組成物2) を調製した。

【0051】

し、現像処理後のb値から現像処理前のb値を引いた値 (Δb 値) を黄変性の指標として評価を行った。評価結果を表1に示す。 Δb 値が1.0未満のものは実用性があるが1.0以上では実用に耐えない。テスト結果を表1に示す。

【0054】柔軟性の評価は、供試支持体の表面樹脂塗布層を外側にして、直径0.1cmの丸棒に巻き付け、ヒビの入り具合を目視評価した。全くヒビの入らなかったものを3点、若干ヒビが入ったものを2点、割れてしまったものを1点とする3段階で評価した。3点と2点のものは実用性があるが、1点のものは実用に耐えない。テスト結果を表1に示す。

【0055】実施例2

実施例1と同様にして写真印画紙用支持体を作製した。但し、前記組成物1において、前記カプロラクトン変性ヘキサアクリレートと希釈剤モノマーとの混合比率を7

特開平6-59390

(8)

13

5対25として組成物3を調製し、これを組成物1の代りに使用した。実施例1と同様にして行なったテスト結果を表1に示す。

【0056】実施例3

実施例1と同様にして写真印画紙用支持体を作製した。*

組成物4

成 分	配合量
カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ アクリレート (3個のカプロラクトン変性 アクリロイル基含有、商標: KAYARAD DPCA-30、 日本化薬製)	54重量部
1, 9-ノナンジオールジアクリレートモノマー (希釈剤、商標: ニューフロンティア L-C9A、 第一工業製薬製)	6重量部
二酸化チタン (商標: タイペーク A-220、石原産業製)	40重量部

注) 前記カプロラクトン変性ヘキサアクリレートと希釈
剤モノマーとの混合比率: 90対10

実施例1と同様にして行なったテストの結果を表1に示す。

【0058】実施例4

実施例3と同様にして写真印画紙用支持体を作製した。
但し、組成物1において、前記カプロラクトン変性ヘキサ
アクリレートと希釈剤モノマーとの混合比率を75対
25として組成物5を調製し、これを組成物1の代りに*

組成物6

成 分	配合量
ペンタエリスリトールヘキサアクリレート (カプロラクトン変性アクリロイル基なし、 商標: ビームセット700、荒川化学製)	54重量部
1, 9-ノナンジオールジアクリレートモノマー (希釈剤、商標: ニューフロンティア L-C9A、 第一工業製薬製)	6重量部
二酸化チタン (商標: タイペーク A-220、石原産業製)	40重量部

注) ヘキサアクリレートと希釈用モノマーとの比率: 9
0対10

実施例1と同様にして行なったテストの結果を表1に示す。

【0061】比較例2

比較例1と同様にして写真印画紙用支持体を作製した。

但し、組成物6において、前記ヘキサアクリレートと希
釈剤モノマーとの比率を75対25として組成物7を調★

組成物8

成 分	配合量
カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ アクリレート (6個のカプロラクトン変性 アクリロイル基含有、商標: KAYARAD DPCA-60、 日本化薬製)	54重量部
1, 9-ノナンジオールジアクリレートモノマー (希釈剤、商標: ニューフロンティア L-C9A、 第一工業製薬製)	6重量部

14

* 但し、別に下記組成の最外側層用電子線硬化性有機化合物-白色顔料混合組成物 (組成物4) を調製し、これを組成物1の代りに使用した。

【0057】

※ 使用した。実施例1と同様にして行なったテストの結果を表1に示す。

【0059】比較例1

実施例1と同様の操作により写真印画紙用支持体を作製した。但し、別に下記組成の最外側層用電子線硬化性有機化合物-白色顔料混合組成物 (組成物6) を調製し、これを組成物1の代りに使用した。

【0060】

★ 製し、これを組成物6の代りに使用した。実施例1と同様にして行なったテストの結果を表1に示す。

【0062】比較例3

実施例1と同様にして写真印画紙用支持体を作製した。但し、別に下記組成の最外側層用電子線硬化性有機化合物-白色顔料混合組成物 (組成物8) を調製し、これを組成物1の代りに使用した。

【0063】

特開平6-59390

(9)

15

二酸化チタン (商標: タイペーク A-220、石原産業製)

16

40重量部

注) 上記カプロラクトン変性ヘキサアクリレートと希釈剤モノマーとの混合比率: 90対10
実施例1と同様にして行なったテストの結果を表1に示す。

【0064】比較例4

比較例3と同様にして写真印画紙用支持体を作製した。但し、組成物8において、上記カプロラクトン変性ヘキサアクリレートと希釈剤モノマーとの混合比率を75対25として組成物9を調製し、これを組成物8の代りに*10

*使用した。実施例1と同様にして行なったテストの結果を表1に示す。

【0065】比較例5

実施例1と同様にして写真印画紙用支持体を作製した。但し、別に下記組成の最外側層用電子線硬化性有機化合物-白色顔料混合組成物(組成物10)を調製し、これを組成物1の代りに使用した。

【0066】

組成物10

成	分	配合量
3官能ウレタンアクリレートオリゴマー (商標: ニューフロンティア R-1301、第一工業製薬製)		60重量部
二酸化チタン (商標: タイペーク A-220、石原産業製)		40重量部

実施例1と同様にして行なったテストの結果を表1に示す。

※但し、別に下記組成の最外側層用電子線硬化性有機化合物-白色顔料混合組成物(組成物11)を調製し、これを組成物1の代りに使用した。

【0067】比較例6

実施例1と同様にして写真印画紙用支持体を作製した。※

組成物11

成	分	配合量
ペンタエリスリトールテトラアクリレート (商標: ビームセット710、荒川化学製)		60重量部
二酸化チタン (商標: タイペーク A-220、石原産業製)		40重量部

実施例1と同様にして行なったテストの結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

特開平6-59390

(10)

項 目	塗布液組成		量 外 例 用		テスト結果	
	量外側層	内側層	式(II)の化合物中の カプロラクチロイル 変性アクリロイル 基の数(a)	式(II)の化合物と 溶剤モノマー との混合比率 (重量)	黄変性 (Δb値)	柔軟性
実施例No.						
実施例 1	組成物 1	組成物 2	2	90:10	0.2	3
" 2	組成物 3	"	2	75:25	0.7	3
" 3	組成物 4	"	3	90:10	0.3	3
" 4	組成物 5	"	3	75:25	0.7	3
比較例 1	組成物 6	"	0	90:10	0.3	1
" 2	組成物 7	"	0	75:25	0.6	1
" 3	組成物 8	"	6	90:10	1.9	3
" 4	組成物 9	"	6	75:25	2.6	3
" 5	組成物 10	"	0	100:0	9.2	3
" 6	組成物 11	"	0	100:0	0.3	1

【0069】

【発明の効果】本発明の写真印画紙用支持体は、電子線硬化樹脂層を設けた場合の一般的欠点、すなわち現像処

理時の塗膜の黄変性を大幅に減少させることを可能にし、かつ柔軟性を保持することを可能にするものであり、従って、実用上極めて有効なものである。